

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift

⑯ DE 3140565 A1

⑯ Int. Cl. 3:

C 08 L 25/02

C 08 L 35/06

C 08 L 9/00

C 08 L 23/16

C 08 L 25/12

C 08 L 33/08

C 08 L 35/08

C 08 L 53/02

⑯ Aktenzeichen:

P 31 40 565.7

⑯ Anmeldetag:

13. 10. 81

⑯ Offenlegungstag:

21. 4. 83

⑯ Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:

Hambrecht, Jürgen, Dipl.-Chem. Dr., 6900 Heidelberg, DE;
Brandstetter, Franz, Dipl.-Chem. Dr., 6730 Neustadt, DE; Mc
Kee, Graham Edmund, Dipl.-Chem. Dr., 6940 Weinheim,
DE; Echte, Adolf, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

deneigentum

⑯ Thermoplastische Formmasse

Die Erfindung betrifft eine thermoplastische Formmasse aus 50 bis 90 Gew.-% eines Copolymerisates A und 10 bis 50 Gew.-% eines Kautschuks B. Das Copolymerisat A ist aufgebaut aus 65 bis 95 Gew.-% eines monovinylaromatischen Monomeren, und 5 bis 35 Gew.-% eines ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids. Der Kautschuk B weist eine Glas-temperatur, Tg, von $\leq 0^\circ\text{C}$ auf und ist aufgebaut aus

b₁) mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der konjugierten Diene mit 4 bis 5 C-Atomen, der Alkylacrylate mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkyrest, der monovinylaromatischen Monomeren mit bis zu 12 C-Atomen von Acrylnitril, der Vinylether oder von Ethylen, Propylen und einem nichtkonju-gierten Dien (EPDM) und

b₂) mindestens einem weiteren Monomeren in einem Anteil von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf B. Es handelt sich um ein ethylenisch ungesättigtes Monomeres, das mindestens eine reaktionsfähige Endgruppe aus der Reihe -OH, -SH oder -NHR aufweist, wobei R für H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Aralkyl oder Aryl steht. Die Formmasse kann übliche Zusatz-stoffe enthalten und wird dadurch hergestellt, daß man eine Schmelze der Komponente A mit der Kautschukkomponente B vereinigt und bei Temperatur $\geq 200^\circ\text{C}$ umsetzt. Die Form-masse wird zur Herstellung von Formteilen verwendet.

(31 40 565)

DE 3140565 A1

DE 3140565 A1

13.10.81

3140565

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/035483

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmasse, enthaltend ein Gemisch aus

5

A) 50 bis 90 Gew.-%, bezogen auf A + B, mindestens eines Copolymerisates, aufgebaut aus

10

a₁) 65 bis 95 Gew.-%, bezogen auf A, mindestens eines monovinyl-aromatischen Monomeren, und

a₂) 5 bis 35 Gew.-%, bezogen auf A, mindestens eines ungesättigten Dicarbonsäureanhydrids, gegebenenfalls enthaltend

15

a₃) bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf A, eines Acrylsäureesters oder von Acrylnitril

und

20

B) 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf A + B, mindestens eines Kautschuks, der eine Glastemperatur, Tg, von $\leq 0^\circ\text{C}$ aufweist, aufgebaut aus

25

b₁) mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der konjugierten Diene mit 4 bis 5 C-Atomen, der Alkylacrylate mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest,

30

der monovinylaromatischen Monomeren mit bis zu 12 C-Atomen, von Acrylnitril, der Vinyl-ether

oder von Ethylen, Propylen und einem nicht-konjugierten Dien (EPDM) und

13.10.81

3140565

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z.0050:035483

b₂) mindestens einem weiteren Monomeren, gegebenenfalls enthaltend

C) übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen,

5

dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Monomere b₂) in einem Anteil von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf B, angewendet wird und daß dieses ein ethylenisch ungesättigtes Monomeres darstellt, das mindestens eine reaktionsfähige Endgruppe aus der Reihe -OH, -SH oder -NHR aufweist, wobei R für H, Alkyl mit 1 bis 10 8 C-Atomen, Aralkyl oder Aryl steht.

2. Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Formmassen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schmelze der Komponente A mit der Kautschukkomponente B vereinigt und bei Temperaturen $\geq 200^{\circ}\text{C}$ umgesetzt wird.

20 3. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formteilen.

4. Formteile aus Formmassen gemäß Anspruch 1.

25

30

35

13.10.01

3140565

BASF Aktiengesellschaft

3

O.Z. 0050/035483

Thermoplastische Formmasse

Die Erfindung betrifft neue schlagfeste thermoplastische Formmassen mit erhöhter Wärmeformbeständigkeit auf Basis
5 kautschuk-modifizierter Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisate.

Schlagzähe hochwärmeformbeständige thermoplastische Formmassen auf Basis von Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten sind verschiedentlich beschrieben worden. Zum
10 Stand der Technik nennen wir:

- (1) DE-OS 22 46 726 (= US-PS 3 919 354)
- (2) US 3 641 212
- 15 (3) DE-OS 19 49 487 und
- (4) US 3 689 596

Das Verträglichkeitsproblem von Matrixmaterial und Pfropfhülle des Kautschuks wird in (1) durch eine kontinuierliche Polymerisation von Styrol und Maleinsäureanhydrid in Gegenwart von Polybutadien erreicht. Aufgrund der hohen Zähigkeit der Polymermasse, auch bei niedrigen Umsätzen, lassen sich jedoch nur relativ kautschukarme Produkte herstellen, die unbefriedigende mechanische Eigenschaften
25 aufweisen. Bestimmte Kautschuke, wie Polyacrylsäureester, können als Pfropfgrundlage nur mit Schwierigkeiten eingesetzt werden.

In (2) wird die Abmischung von ungepfropftem Nitrilkautschuk mit S-MSA-Co- und Terpolymeren in Gegenwart von SAN-Copolymeren beschrieben. Die resultierenden Produkte besitzen jedoch aufgrund einer ungenügenden Verankerung des Kautschuks im Matrixpolymeren unbefriedigende mechanische Eigenschaften.

13.10.81

3140565

4

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z.0050/035483

In (3) werden Mischungen aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren und gegebenenfalls SAN-Copolymeren mit Ppropfkautschuken auf Basis von Polybutadien, Butadien-Acrylsäureester-Mischpolymeren und Polyacrylsäureestern beschrieben, deren mechanische Eigenschaften jedoch ebenfalls nicht befriedigen. Auch hier ist eine mangelhafte Verankerung des Kautschuks in der S-MSA-Matrix und damit eine Entmischung von Kautschuk und Matrixmaterial aufgrund von Unverträglichkeit zu beklagen.

10

In (4) werden Mischungen aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit partiell hydroxylierten Styrol-Blockcopolymeren beschrieben, deren mechanische Eigenschaften zwar graduell verbessert sind, für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten jedoch nicht ausreichen. Ein zusätzlicher Nachteil dieser Mischungen ist, daß durch den hohen Styrol-Anteil im SB-Blockcopolymeren die Wärmeformbeständigkeit stark abgesenkt wird und bei S-MSA-Copolymerisaten mit einem Anteil von 15 Gew.-% MSA wiederum Unverträglichkeitserscheinungen zu einem starken Absinken in den mechanischen Eigenschaften führen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, schlagfeste thermoplastische Formmassen auf Basis von S-MSA-Copolymeren und Kautschuken mit Glastemperaturen = 0°C herzustellen, die bessere mechanische Eigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 genannte Formmasse gelöst.

Nachstehend werden die Komponenten der erfindungsgemäßen Formmasse, deren Herstellung und die Herstellung der Formmasse beschrieben.

35

Komponente A

Die Komponente A der erfindungsgemäßen Formmasse stellt mindestens ein Copolymerisat dar, das aus je mindestens 5 einem der Monomeren a_1) und a_2) und gegebenenfalls a_3) aufgebaut ist. Die Komponente A macht dabei 50 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 85 Gew.-%, bezogen auf A + B, aus. Die Komponente A wird durch kontinuierliche Mischpolymerisation der Monomeren a_1), a_2) und gegebenen- 10 falls a_3) bei hohen Temperaturen unter starkem Rühren hergestellt. Die Monomeren a_1) und a_2) und ggf. a_3) werden kontinuierlich in ein Polymerisationsgefäß eingebracht und gleichzeitig dieselbe Menge des Polymerisationsge- 15 misches aus dem Gefäß abgezogen (z.B. nach A.W. Hanson, R.L. Zimmermann, Industrial Eng. Chemistry 49, Seite 803, 1957). Die Komponente A ist verantwortlich für die gute Wärmeformbeständigkeit der Gemische.

Als Monomere a_1) kommen Styrol, α -Methylstyrol, kernalky- 20 lierte Styrole mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder Mi- schungen derselben in Frage.

Als Monomeres a_2) wird Maleinsäureanhydrid eingesetzt und Monomere vom Typ a_3) sind vor allem Acrylnitril und Acryl- 25 säureester von C_1-C_8 -Alkanolen.

Die Monomeren a_1) machen 65 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 92 Gew.-% der Komponente A aus. Das Monomere a_2) wird in Mengen von 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 30 30 Gew.-% in der Komponente A zugegeben. Gegebenenfalls können in der Komponente A ein bis zu 20 Gew.-%, insbesondere von 5 bis 18 Gew.-% der Monomeren a_3) zugegen sein.

Die Komponente A hat vorzugsweise eine Viskositätszahl von 35 40 bis 140, insbesondere von 50 bis 100 (ml/g).

Komponente B

Die Komponente B der erfindungsgemäßen Formmasse stellt mindestens eine nicht gepfropfte Kautschukkomponente dar
5 und ist in einem Anteil von 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 15 bis 45 Gew.-%, bezogen auf A + B, in der erfindungsgemäßen Formmasse zugegen.

Die Monomeren b_1 machen 75 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 10 80 bis 98 Gew.-%, bezogen auf B, aus (die Monomeren b_2 sind ethylenisch ungesättigt und ergeben sich aus 100- b_1).

Als Kautschukkomponente, die die Monomerensorte b_1 repräsentieren, kommen Monomere von Elastomeren zum Einsatz, 15 die eine Glastemperatur [n.K.H.Illers und H.Breuer, Kolloid-Zeitschrift 176, 110 (1961)] haben, die unter 0°C, vorzugsweise unter -30°C liegt. Solche Kautschuke sind z.B. Polybutadien (s. DE-OS 14 20 775 und DE-OS 14 95 089), Copolymerisate aus Butadien und Styrol 20 (s. Brit. Patent 649 166), Blockcopolymerisate aus Butadien und Styrol, Polyacrylsäureester, die gegebenenfalls vernetzt sein können, sowie Copolymerisate aus Acrylsäureester und Butadien (s. DE-AS 12 38 207), ferner Elastomere auf Basis von Copolymerisaten aus Acrylsäureestern mit 25 Styrol, Acrylnitril und Vinylethern und Copolymerisate aus Ethylen, Propylen und einem nicht konjugierten Dien (EPDM-Kautschuke).

Als ethylenisch ungesättigte Monomere b_2) kommen solche 30 Monomere in Betracht, die mindestens eine reaktionsfähige Endgruppe aufweisen, wobei die Endgruppe mindestens in Allylstellung zu der ethylenischen Bindung steht. Diese Endgruppe ist an der Radikalreaktion selbst nicht beteiligt. Als reaktionsfähige Endgruppen kommen -OH, -SH

13-10-81

3140565

7

BASF Aktiengesellschaft

-5-

O.Z. 0050/035483

* oder -NHR-Gruppen in Frage (R = H, Akyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Aralkyl, Aryl).

Beispiele für die eine freie Hydroxylgruppe tragenden
5 copolymerisierbaren Monomeren sind die Hydroxyalkylester
der ungesättigten Monocarbon- oder Dicarbonsäuren, wobei
der Hydroxyalkylester 1 bis 5 C-Atome enthalten kann und
gegebenenfalls an dieser Hydroxylgruppe mit polyfunktio-
nellen Alkoholen veretheret sein kann, so daß eine end-
10 ständige Hydroxylgruppe über eine Ether- oder Polyether-
brücke verknüpft ist. Weitere Monomere sind Allylalkohole,
Glycidylallylether, Glycidylvinylether, Hydroxystyrol und
andere.

15 Spezielle Beispiele dieser Verbindungen sind:

Hydroxy-(niederalkyl)-acrylat, wie
2-Hydroxyethyl- oder 3-Hydroxypropylacrylat, Butandiolmono-
acrylat
20 Hydroxy-(niederalkyl)-methacrylat, wie
2-Hydroxyethyl- oder 3-Hydroxypropylmethacrylat,
Dihydroxy-(niederalkyl)-methacrylat, wie
2,3-Dihydroxypropylmethacrylat und
Halogenhydroxy-(niederalkyl)-methacrylat, wie
25 3-Chlor-2-hydroxypropylmethacrylat.

Freie SH-Gruppen tragende Monomere sind im wesentlichen
von den gleichen Grundmonomeren abgeleitet wie die
Hydroxylgruppen tragenden Monomeren. Beispiele sind 2-Mer-
30 captylethylacrylat- oder -methacrylat.

Aminogruppenhaltige Monomere leiten sich ebenfalls von
Acrylsäureestern, Methacrylsäureester bzw. (Meth)acryl-
säureamiden ab. Beispiele sind 2-Aminoethylacrylat,

10-01-01

3140565

8

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/035483

"3-Aminopropylacrylat, 2-Aminoethylacrylamid, Hexamethylen-diamin-monoacrylamid, u.a.

Die Herstellung der Komponente B erfolgt bevorzugt durch
5 radikalisch ausgelöste Copolymerisation der Monomeren b_1
mit denen der Monomeren b_2 , und zwar bevorzugt in
Emulsion.

Die den Hauptbestandteil der Elastomerkomponente B) aus-
machenden, vorzugsweise Dien- oder Acrylester-monomere
10 werden dabei in Mengen von 80 bis 98 Gew.-% mit 2 bis
20 Gew.-% der ethylenisch ungesättigten Monomeren b_2
copolymerisiert.

15 Eine andere Methode, um die Monomeren b_2 in Polymerisate
der Monomeren b_1 einzubringen, gelingt durch die Initiie-
rung bei der radikalischen Polymerisaten von Monomeren der
Sorte b_1 . Man kann auch durch Abbruchreagentien, wie
Epoxide, cyclische Thioether und/oder Aziridine bei der
20 ionischen Polymerisation von z.B. Dien-Monomeren Gruppen
mit reaktionsfähigen -OH, -SH etc., erzeugen. Diese Metho-
de wird z.B. beschrieben in US-PS 3 673 168, DE-OS
23 23 677, C. Pinazzi, G. Legrey, J.C. Brosse, Makromol.
Chem. 176, 2509 (1975) u.a.

25 Bevorzugt wird jedoch die gemeinsame Polymerisation der
Monomeren b_1 und b_2 , die nachfolgend näher erläutert wird.
Die Polymerisation wird dabei wie üblich bei Temperaturen
zwischen 30 und 90°C durchgeführt, in Gegenwart von Emul-
30 gatoren, wie Alkalosalzen von Alkyl- oder Alkylarylsul-
fonaten, Alkylsulfaten, Fettalkoholsulfonaten oder Fett-
säuren mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen; vorzugsweise nimmt
man Natriumsalz von Alkylsulfonaten oder Fettsäuren mit 12
bis 18 Kohlenstoffatomen. Die Emulgatoren werden in Mengen
35 von 0,3 bis 5, insbesondere von 1,0 bis 2,0 Gew.-%, bezo-

13.10.01

3140565

9

- 7 -

BASF Aktiengesellschaft

O.Z.0050/035483

"gen auf die Monomeren, verwendet. Es werden die üblichen Puffersalze, wie Natriumbicarbonat und Natriumpyrophosphat verwendet.

- 5 Ebenso werden die üblichen Initiatoren, wie Persulfate oder organische Peroxide mit Reduktionsmitteln verwendet, sowie gegebenenfalls Molekulargewichtsregler, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol, die am Anfang oder während der Polymerisation zugegeben werden. Das
- 10 Gewichtsverhältnis Wasser zu Monomere liegt vorzugsweise zwischen 2 : 1 und 1 : 1. Die Polymerisation wird so lange fortgesetzt, bis mehr als 90 %, vorzugsweise mehr als 96 % der Monomeren polymerisiert sind. Dieser Umsatz ist im allgemeinen nach 4 bis 20 Stunden erreicht. Der dabei erhaltenen Kautschuklatex hat eine Teilchengröße, die unterhalb von 0,15 μm , vorzugsweise zwischen 0,06 und 0,10 μm liegt. Bei dieser Maßangabe handelt es sich um den d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung, der beispielsweise mit Hilfe der Ultrazentrifuge oder durch Auszählung
- 15 elektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmt werden kann. Die Teilchengrößenverteilung solcher Kautschuklatices ist verhältnismäßig eng, so daß man von einem nahezu monodispersen System sprechen kann.
- 20 25 Zur Erzielung grobteiligerer Kautschukteilchen kann in einer zweiten Stufe der Kautschuklatex agglomeriert werden. Dies geschieht durch Zugabe einer Dispersion eines Acrylesterpolymerisates. Vorzugsweise werden Dispersionen von Copolymerisaten von Acrylestern von Alkoholen mit 1
- 30 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von Ethylacrylat, mit 0,1 bis 10 Gew.-% wasserlösliche Polymerisate bildenden Monomeren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid, N-Methylolmethacrylamid oder N-Vinylpyrrolidon, eingesetzt. Besonders bevorzugt ist ein
- 35 Copolymerisat aus 96 % Ethylacrylat und 4 % Methacryl-

13.10.81

3140565

10

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z.0050/035483

"amid. Die Agglomerierdispersion kann gegebenenfalls auch mehrere der genannten Acrylesterpolymerisate enthalten.

Die Konzentration der Acrylesterpolymerisate in der Dispersion soll im allgemeinen zwischen 3 und 40 Gew.-% liegen.
5 Bei der Agglomeration werden 0,2 bis 20, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsteile der Agglomerierdispersion auf 100 Teile des Kautschuklatex, jeweils berechnet auf Feststoffe, eingesetzt. Die Agglomeration wird durch Zugabe 10 der Agglomerierdispersion zum Kautschuk durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Zugabe ist normalerweise nicht kritisch, im allgemeinen dauert sie etwa 1 bis 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen 20 und 90°C, vorzugsweise zwischen 30 und 75°C.

15 Unter den genannten Bedingungen wird nur ein Teil der Kautschukteilchen agglomeriert, so daß eine bimodale oder breite Verteilung entsteht. Dabei liegen nach der Agglomeration im allgemeinen mehr als 50, vorzugsweise zwischen 20 75 und 95 % der Teilchen (Zahlen-Verteilung) im nicht agglomerierten Zustand vor. Der mittlere Durchmesser der Kautschukteilchen (d_{50} -Wert der integralen Massenverteilung) liegt zwischen 0,16 und 0,45 μm , vorzugsweise zwischen 0,20 und 0,35 μm . Der erhaltene agglomerierte 25 Kautschuklatex ist verhältnismäßig stabil, so daß er ohne weiteres gelagert und transportiert werden kann, ohne daß Koagulation eintritt.

30 Die resultierende Kautschukkomponente besitzt eine mittlere Teilchengröße von $\geq 80 \text{ nm}$, vorzugsweise $\geq 120 \text{ nm}$. Das reaktionsfähige mit Säureanhydridfunktionen umsetzbare Monomere wird in solchen Mengen eingesetzt, daß jedes Kautschukmolekül zwischen 0,5 und 5, vorzugsweise zwischen 0,8 und 1,5 reaktionsfähige Gruppen enthält. Als reaktions-

35

13.10.01

3140565

BASF Aktiengesellschaft

¹¹
- 8 -

O.Z. 0050/035483

fähige Gruppen werden Hydroxyl- und Aminogruppierungen, insbesondere aber primäre Hydroxylgruppen bevorzugt.

Komponente C

5

Als Komponente C kann die erfindungsgemäße Formmasse (zusätzlich zu A + B) noch übliche Zusatzstoffe in wirksamen Mengen enthalten.

10 Als Zusatzstoffe seien genannt:

Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, verträgliche Polymere, Antistatika, Antioxydantien und Schmiermittel.

15

Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen

Die Komponente A und B (gegebenenfalls mit C) werden als Schmelzen bei Temperaturen von 200 bis 260°C auf Extrudern, Walzen oder Knetern bei Verweilzeiten von einigen Minuten so gemischt, daß die Komponente A mit dem freireaktionsfähige OH-, SH- oder NHR-Gruppen tragenden Ppropf-mischpolymerisat B reagiert. Ziel dieser Maßnahme ist es, eine chemische Verknüpfung der Komponente A mit dem Ppropf-mischpolymerisat B zu erzielen, so daß die Kautschukphase fest im Matrixpolymeren verankert wird und damit keine Entmischungserscheinungen aufgrund von partieller Unverträglichkeit zwischen A und B das Eigenschaftsbild der resultierenden schlagzähnen S-MSA-Copolymeren stört. Man kann aber auch Lösungen der beiden Komponenten vermischen, die Lösungsmittel anschließend entgasen und die Mischungen anschließend zur Umsetzung der beiden Komponenten miteinander unter inniger Vermischung auf $\geq 200^\circ\text{C}$ erhitzen. Eine bevorzugte Ausführungsform sieht das Abmischen der im Vakuum bei 50°C vorgetrockneten Hartkomponente A und des

10.10.81

3140565

12

BASF Aktiengesellschaft

- 10 -

O.Z.0050/035483

Pfropfmischpolymerisats B bei 250°C auf einem Zweiwellenextruder bei Verweilzeiten von 4 bis 10 Minuten vor.

Es zeigt sich überraschenderweise, daß die so hergestellten schlagzähen Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymerivate wesentlich verbesserte mechanische Eigenschaften, besonders deutlich angehobene Zähigkeiten bei gleichbleibend hoher Wärmeformbeständigkeit, aufweisen.

10 Die in den Beispielen und Vergleichsversuchen beschriebenen Parameter wurden wie folgt bestimmt:

1. Die Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit [in kJ/m^2] wurde nach DIN 453 an spritzgegossenen Normkleinstäben bei einer Massestemperatur von 260°C gemessen.
 2. Die Viskositätszahlen η [sp/c] in [ml/g] wurden in einer 0,5 %igen Lösung in Dimethylformamid analog DIN 53 726 gemessen.
 3. Der Vicat-Erweichungspunkt in [°C] wurde nach DIN 53 460, Verfahren B, in Silikonöl bestimmt.
- 25 Für die Durchführung der Versuche der Beispiele und der Vergleichsversuche wurden folgende Produkte hergestellt:

Komponente A_I bis A_{III}:

- 30 A_I: S-MSA-Copolymerisat: 8 % MSA: VZ = 70 [ml/g]
A_{II}: S-MSA-Copolymerisat: 10 % MSA: VZ = 70 [ml/g]
A_{III}: S-MSA-AN-Copolymerisat: 10 % MSA: 15 % AN:
VZ = 70 [ml/g]

13-10-81

3140565

13

BASF Aktiengesellschaft

- 11 -

O.Z. 0050/035483

Herstellung von Kautschuken B_I bis B_{II}:

B_I Herstellung eines Kautschuks auf Basis von Polyacrylat (OH-gruppenhaltig)

5

16 Teile Acrylsäurebutylester und 0,33 Teile Dicyclopentadienylacrylat werden in 150 Teilen Wasser unter Zusatz von 1 Teil des Natriumsalzes einer Paraffinsulfonsäure ($C_{12}-C_{18}$), 0,3 Teilen Natriumpersulfat, 0,3 Teilen

10 Natriumbicarbonat und 0,15 Teilen Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60°C in einer Stickstoffatmosphäre erwärmt. 10 Minuten nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wird innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus weiteren 82 Teilen Acrylsäurebutylester, 5,2 Teilen

15 Hydroxyethylacrylat und 1,67 Teilen Dicyclopentadienylacrylat zugegeben. Ein Stunde vor Beendigung der Monomerenzugabe werden dem Reaktionsgemisch gleichzeitig 7,7 Teile einer wässrigen Dispersion eines Ethylacrylat-Copolymeren zugemischt, das 96 Gew.-% Ethylacrylat und 4 Gew.-% Meth-

20 acrylamid einpolymerisiert enthält. Der Feststoffgehalt dieser Agglomerier-Dispersion beträgt 10 Gew.-%. Nachdem die Monomerenzugabe beendet ist, wird die Polymerisation noch zwei Stunden bei 60°C weitergeführt. Dabei wird eine Polybutylacrylat-Emulsion mit einem Feststoffgehalt von

25 39,5 % gebildet. Der bereits teilweise agglomerierte Latex hat eine Glastemperatur von ca. -40°C und eine mittlere Teilchengröße von (d_{50} -Wert) von 208 nm.

B_{II} Herstellung eines Kautschuks auf Basis von Polybutadien (OH-gruppenhaltig)

In einem für 10 atü ausgelegten V2A-Stahlkessel mit Blattührer werden die folgenden Produkte vorgelegt:

10.10.81

3140565

14

BASF Aktiengesellschaft

- 12 -

O.Z.O 050/035483

- 150 Teile Wasser
0,8 Teile des Natriumsalzes einer Paraffinsulfon-
säure ($C_{12}-C_{18}$)
0,3 Teile Kaliumpersulfat
5 0,3 Teile Natriumbicarbonat
0,15 Teile Natriumpyrophosphat

Zur Entfernung des Sauerstoffs wird der Kessel zweimal mit Stickstoff gespült und die Lösung dann in Stickstoff-
10 -Atmosphäre auf 65°C erhitzt. Darauf werden der Lösung 0,5 Teile tert.-Dodecylmercaptan und 16,6 Teile Butadien zugeführt. Eine Stunde nach Polymerisationsbeginn werden weitere 63,3 Teile Butadien innerhalb von 5 Stunden zu-
dosiert. Anschließend werden weitere 15 Teile Butadien und
15 5 Teile Hydroxyethylacrylat innerhalb von 2 Stunden zu-
laufen gelassen. 5 Stunden nach Beendigung der Butadien-
-Zugabe, d.h. nach insgesamt 11 Stunden, werden nochmals 0,5 Teile tert.-Dodecylmercaptan zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 19 Stunden wird bei einem
20 Umsatz von 96 % eine Polybutadien-Emulsion mit einem Feststoffgehalt von 39,2 %, bezogen auf die Emulsion, erhalten. Der Polybutadien-Latex hat eine Glastemperatur von -70°C und eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 160 nm.
25 Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen und Vergleichsversuchen näher erläutert, wobei sich die genannten Teile und Prozente auf das Gewicht beziehen.

30 Beispiele 1 bis 6

Aus den in der Tabelle genannten Komponenten A_I bis A_{III} und B_I bis B_{II} werden erfindungsgemäße Formmassen hergestellt.

35

"Die Komponenten werden dazu in einem Fluidmischer vor-
gemischt und anschließend auf einem Kokneter bei etwa
250°C unter Stickstoff innig verknetet. Die Verweilzeit
beträgt etwa 4 Minuten. Das dabei erhaltene Granulat wird
5 auf einer Einwellen-Extruder-Schnecke aufgeschmolzen und
zu gleichmäßigem, für die Spritzgußverarbeitung geeigneten
Granulat abgeschlagen. In der Tabelle sind die Kerbschlag-
zähigkeiten und die Vicat-Temperaturen der erfindungs-
gemäßen Formmassen zusammen mit den Meßwerten der Ver-
gleichsprodukte aufgeführt.
10

Vergleichsversuche 1 bis 5

Vergleichsversuch 1

15 Gemäß Beispiel 1 der DE-OS 22 46 726 wird ein schlgzäh-
modifiziertes S-MSA-Copolymerisat durch kontinuierliche
Lösungspolymerisation hergestellt. Das Produkt enthält
23 % MSA und 15 % Polybutadien.

Vergleichsversuch 2

Gemäß Beispiel 27 der DE-OS 19 49 487 werden 50 Teile der
Komponente A₂ mit 50 Teilen eines Ppropfkautschuks abge-
mischt, der durch Ppropfung von 37,5 Teilen Styrol/Acryl-
nitril (70 : 30) auf 62,5 Teile eines in Emulsion poly-
merisierten Polybutadiens hergestellt wurde. Die End-
einstellung enthält 31,25 Teile Kautschukkomponente.
25

Vergleichsversuch 3

Es werden die gleichen Komponenten wie im Vergleichs-
versuch 2 so abgemischt, daß die Endeinstellung nur 12 %
Kautschuk enthält.
30

13.10.81

3140565

16

BASF Aktiengesellschaft

- 14 -

O.Z.0050/035483

Vergleichsversuch 4

Ein ABS-Polymerisat wird gemäß Beispiel 1, Umsetzung A, der DE-AS 24 27 960 so hergestellt, daß der Kautschukgehalt der Endeinstellung 12 % beträgt.

5

Vergleichsversuch 5

Nach der Lehre von Beispiel 1 der US-PS 3 689 596 werden 82 Teile der Hartkomponente A_{II} mit 18 Teilen eines hydroxylierten SB-Blockcopolymeren mit einem Styrol-Anteil von 40 % und einem Sauerstoffanteil von 3,8 % abgemischt.

15

Dc

20

25

30

35

L

10-10-0
3140565

BASF Aktiengesellschaft

- 15 -
17

O.Z.0050/035483

Tabelle

Beispiel	Zusammen- setzung	Kerbschlag- zähigkeit [kJ/ml]	Vicat [°C]
5			
1	88 A _I 12 B _I	5,6	112
10	88 A _I 12 B _{II}	6,4	111
15	88 A _{II} 12 B _I	5,3	127
20	88 A _{II} 12 B _{II}	5,7	126
25	75 A _I 25 B _{II}	10,4	108
30	75 A _{II} 25 B _{II}	11,4	122
25	Vergleichs- versuch		
	1	s.Beschr.	3,9
	2	s.Beschr.	5,3
	3	s.Beschr.	1,9
30	4	s.Beschr.	7,8
	5	s.Beschr.	5,9